

**SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL**

Patent Number: JP9114055  
Publication date: 1997-05-02  
Inventor(s): SATO NAOKI;; ISHIGE OSAMU  
Applicant(s): KONICA CORP  
Requested Patent: ☐ JP9114055  
Application Number: JP19950270197 19951018  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03C7/305; G03C7/00; G03C7/00  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a sensitive material free from color turbidity, not undergoing a change in processing level due to the accumulation of a released inhibitor in a processing soln. and having high IIE by incorporating a specified compd.

**SOLUTION:** This sensitive material contains a compd. represented by the formula S-A-(time)<sub>n</sub> -Z-J-X, wherein S is ≤10C substituent, A is a group releasing (time)<sub>n</sub> -Z-J-X by a reaction with the oxidized body of a developing agent, time is a timing group, Z is an N-contg. hetero ring, J is a group having -OCO- bond, X is a substituent and (n) is 0-2. In the formula, Z is mercaptotetrazole, time is a p-quinonemethide compd., X is unsubstd. alkyl and A is, e.g. a compd. having an active methylene group, a phenol or naphthol compd. or a hydroquinone.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

21.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-114055

(43) 公開日 平成9年(1997)5月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 7/305			G 0 3 C 7/305	
7/00	5 1 0		7/00	5 1 0
	5 2 0			5 2 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平7-270197	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)10月18日	(72) 発明者	佐藤 直樹 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
		(72) 発明者	石毛 修 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57) 【要約】

【目的】 色濁りがなく、放出された抑制剤の処理液中に蓄積することによる処理レベル変動がなく、I I Eの大きいハロゲン化銀カラー写真感光材料の提供。

【構成】 下記一般式 (I) で表される化合物を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (I)

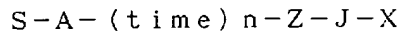
$S-A-(time)n-Z-J-X$

式中Sは炭素数10以下の置換基、Aは現像主薬酸化体と反応して (time) n-Z-Xを放出する基、timeはタイミング基、Zは含窒素複素環を、Jは-OCO-結合を有する基、Xは置換基、nは0、1、2を表す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表される化合物を含むハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(I)



〔式中Sは炭素数10以下の置換基、Aは現像主薬酸化体と反応して(time)n-Z-Xを放出する基、timeはタイミング基、Zは含窒素複素環を、Jは-OCO-結合を有する基、Xは置換基、nは0、1、2を表す。〕

【請求項2】 上記一般式(I)においてZがメルカプトテトラゾールであることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項3】 上記一般式(I)においてtimeがp-キノノメチド化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項4】 上記一般式(I)においてXが無置換アルキル基であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料(以下、単に感光材料、カラー感光材料ともいう)に関する。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀カラー写真感光材料において画質向上、特に色再現性や鮮鋭性の向上を目的として抑制剤放出化合物(以下、DIR化合物)が広く用いられている。DIR化合物はその使用目的から一般に画像形成カプラーよりも現像主薬酸化体(以下QDI)との反応が速いことが望ましく、ナフトール母核化合物が好んで用いられる。しかしながら、ナフトール母核化合物は通常QDIとの反応によりシアン色に発色する化合物を形成するため赤感層以外に用いた場合には色濁りの原因となり色再現上好ましくない。

【0003】一方、DIR化合物を感材に用いた場合、処理時に放出された抑制剤が処理液中に蓄積し、現像性を変化させることが問題となっている。この問題を解決するため現像時に放出された抑制剤が処理液中で反応し、抑制性が無くなるいわゆる失活型DIR化合物が知られている。(例えば特公昭63-27701号に記載されている)しかしながらこれらの化合物は失活速度が不適当なため、IIEが不十分であったり、保存性が不十分であったり、処理液への蓄積による処理変動の改善が不十分である等の問題があり、満足できる性能のものは得られていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、色濁りがなく、放出された抑制剤の処理液中に蓄積することによる処理レベル変動がなく、IIEの大きいハロゲン

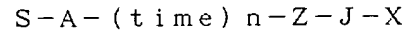
化銀写真感光材料を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0006】1. 下記一般式(I)で表される化合物を含むハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0007】一般式(I)



式中Sは炭素数10以下の置換基、Aは現像主薬酸化体と反応して(time)n-Z-Xを放出する基、timeはタイミング基、Zは含窒素複素環を、Jは-OCO-結合を有する基、Xは置換基、nは0、1、2を表す。

【0008】2. 上記一般式(I)においてZがメルカプトテトラゾールであることを特徴とする前記1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0009】3. 上記一般式(I)においてtimeがp-キノノメチド化合物であることを特徴とする前記1または2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0010】4. 上記一般式(I)においてXが無置換アルキル基であることを特徴とする前記1～3の何れか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】前記一般式(I)においてAは現像主薬酸化体と反応し、(time)n-Z-J-Xを放出する基を表し、具体的には例えば活性メチレン基を有する化合物、フェノールまたはナフトール化合物、ハイドロキノノン類等が挙げられる。好ましくはナフトール環を表す。

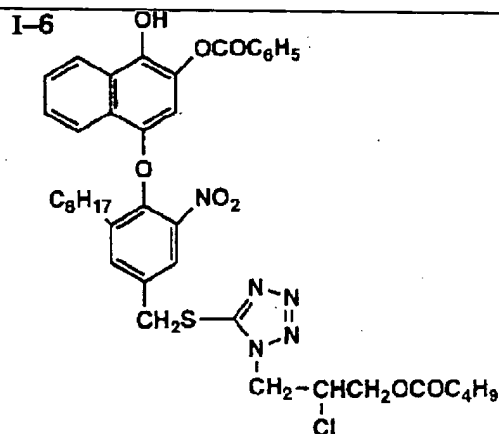
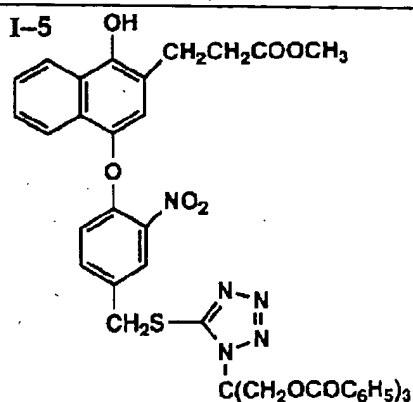
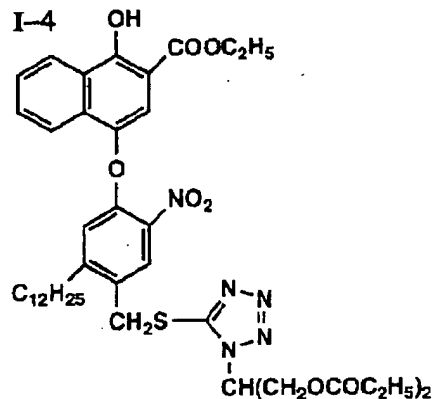
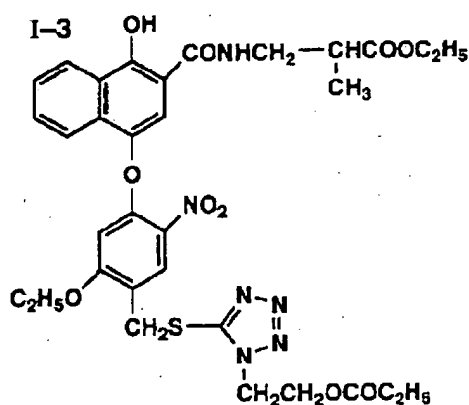
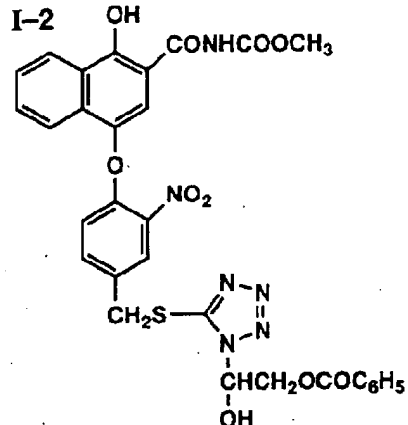
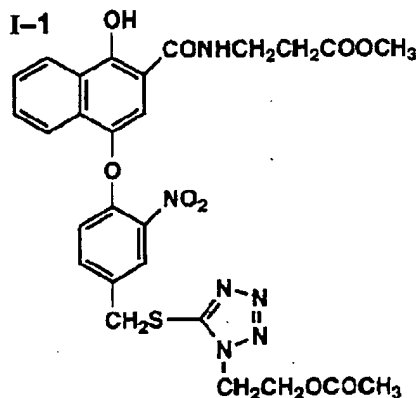
【0013】上記一般式(I)におけるSは炭素数10以下の置換基を表し、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、エステル基、アシルオキシ基、エーテル基、アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニル基、スルホニル基、スルホニルアミノ基、アミノスルホニル基、ウレイド基などを含む事ができる。好ましくは置換又は無置換のカルバモイル基が挙げられ、特に好ましくは-CONH<sub>2</sub>基、-CONHCH<sub>3</sub>基、-CONHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基、-CONHCH<sub>2</sub>OH基、-CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH基、-CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>基、-CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基等が挙げられる。

【0014】上記一般式(I)におけるtimeはタイミング基を表し、電子移動を利用するもの、分子内求核反応を利用するものを利用する事ができる。前者の例としては例えば特開昭56-114946号に記載のものが挙げられ、後者の例としては例えば特開昭57-56837号に記載のものがあげられる。

【0015】上記一般式(I)におけるZは含窒素複素環基を表し、例えばオキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラゾール、メルカプトテトラゾール、メルカプトトリアゾール

ル、メルカプトオキサジアゾール、メルカプトチアジアゾール、メルカプトベンゾトリアゾールなどがあげられる。好ましくはベンゾトリアゾール、メルカプトトリアゾール、メルカプトテトラゾールがあげられ、特に好ましい例としてはメルカプトテトラゾールがあげられる。これらは窒素原子または硫黄原子でS-A-(time)nと結合することができる。また、置換可能な位置に関して置換基を有する事ができる。

【0016】一般式(I)におけるJは-OCO-結合を有する基を表す。



【0020】

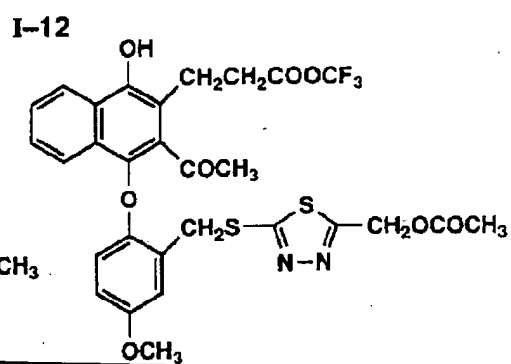
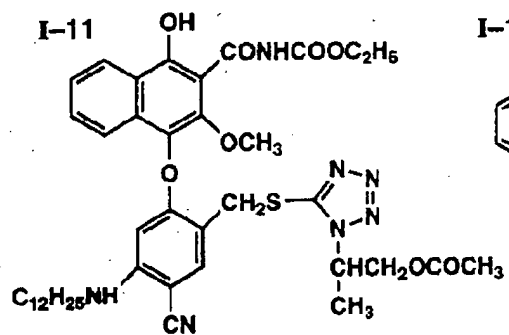
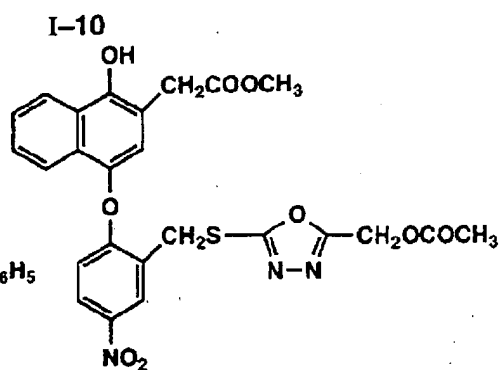
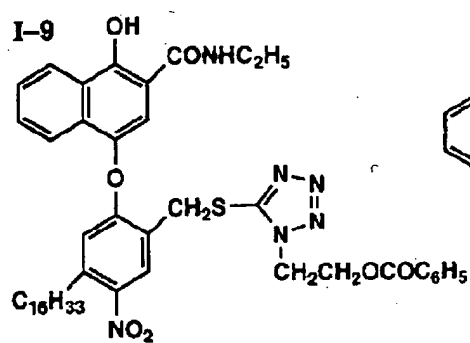
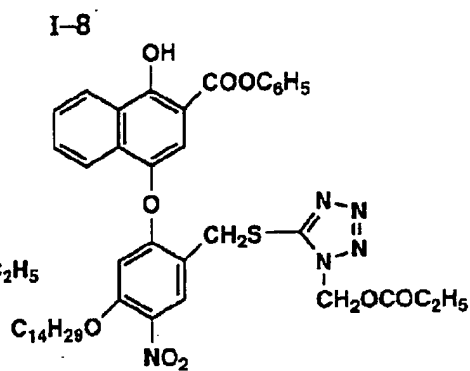
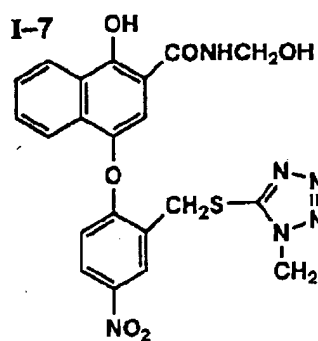
【化2】

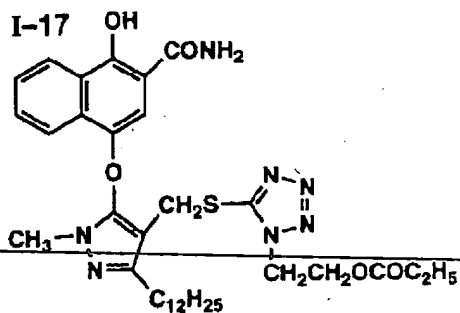
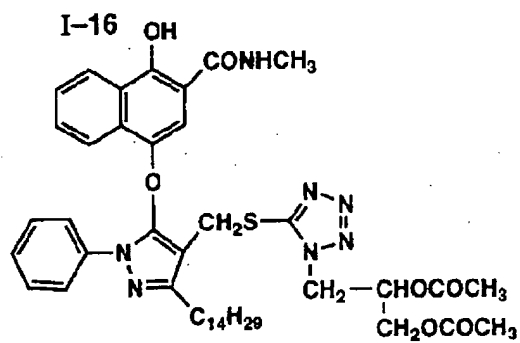
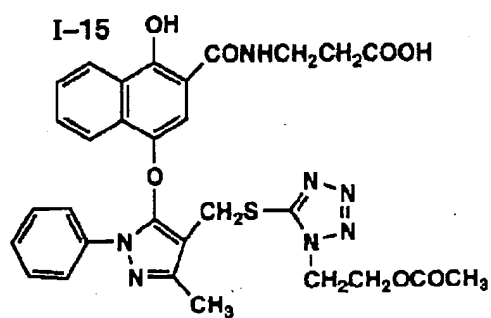
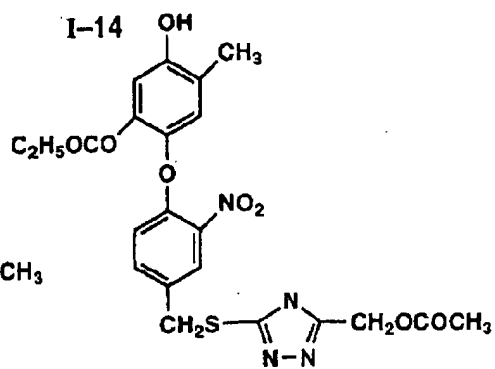
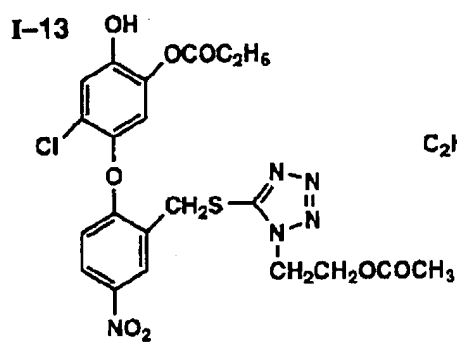
【0017】一般式(I)におけるXは置換基を表す。具体的には例えば置換または無置換のアルキル基、アリール基、複素環基等が挙げられる。好ましくは置換または無置換のアルキル基、さらに好ましくは無置換のアルキル基を表す。

【0018】以下に一般式(I)で表される化合物の具体例をあげるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0019】

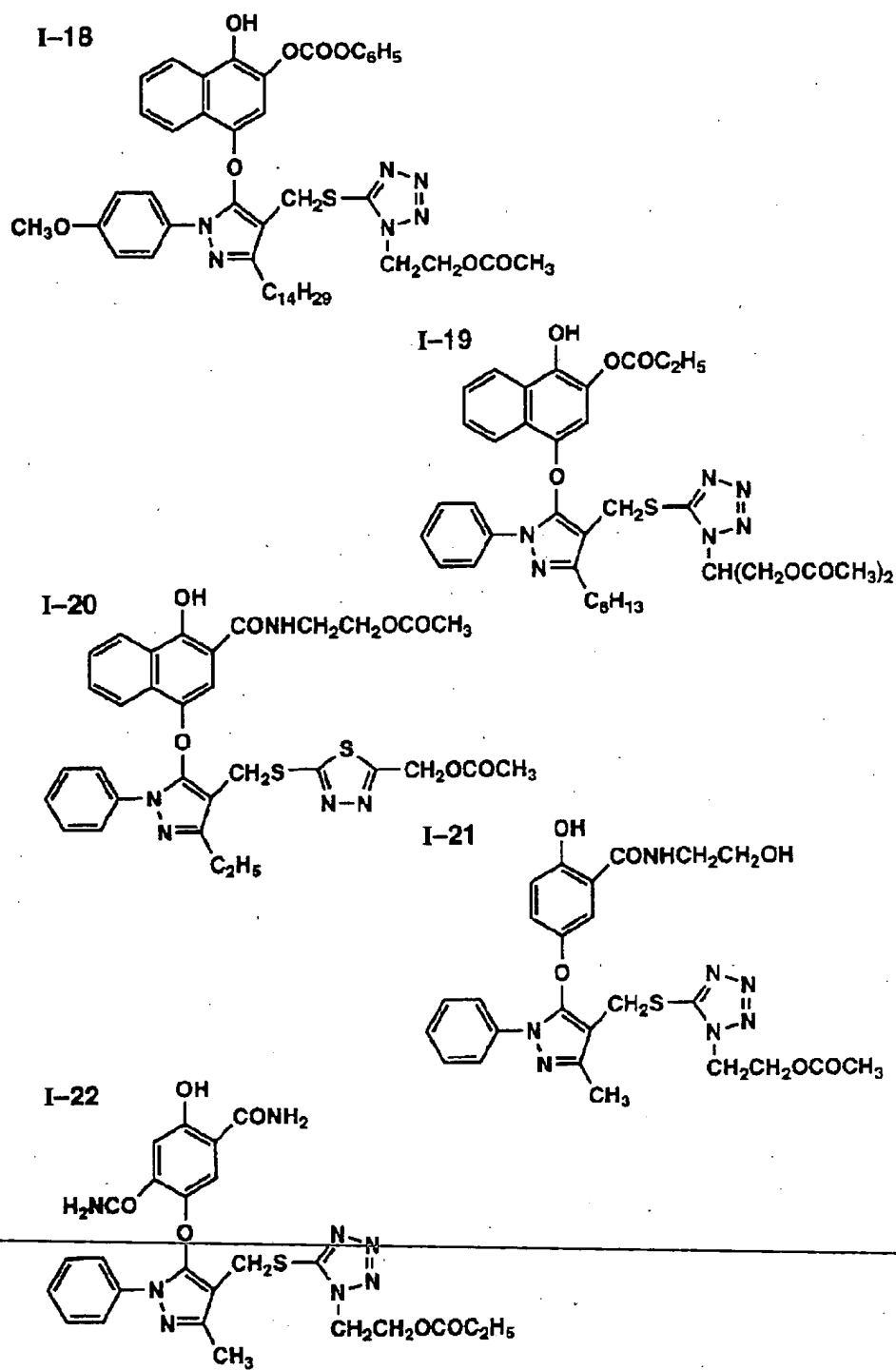
【化1】





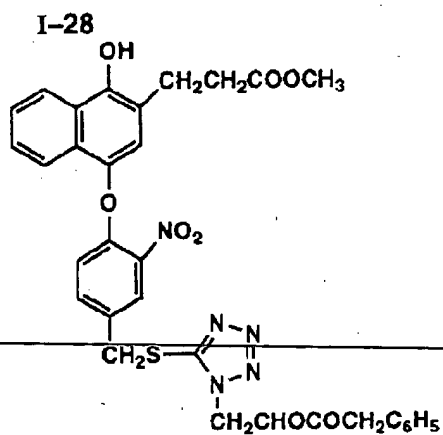
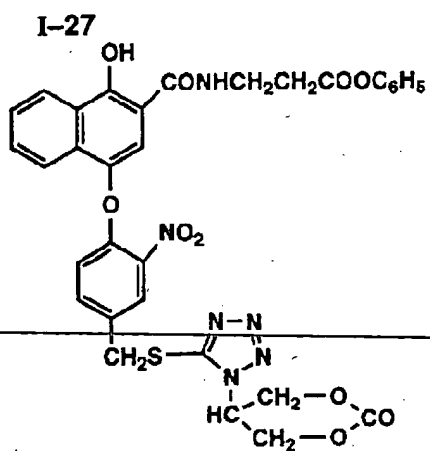
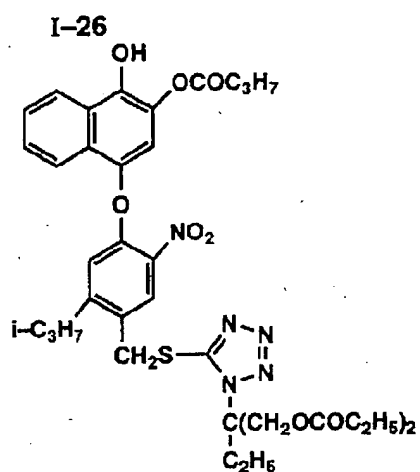
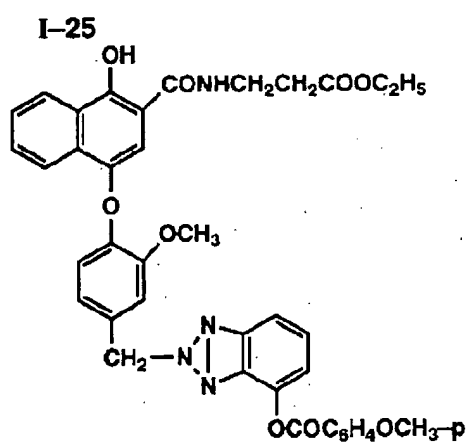
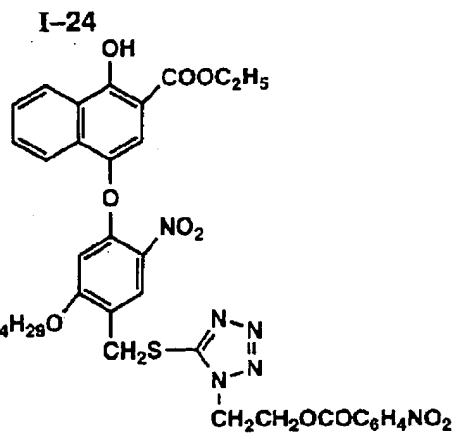
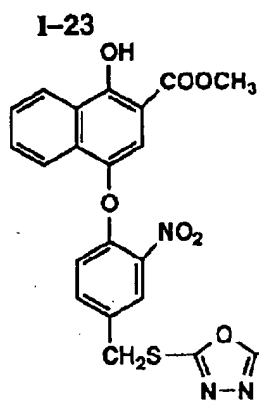
【0022】

【化4】



【0023】

【化5】

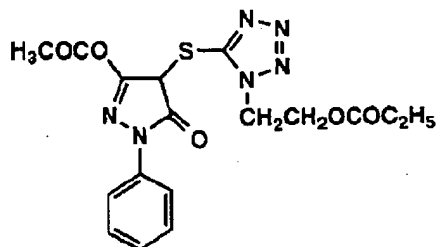


【0024】

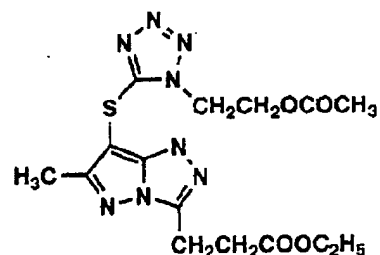
【化6】



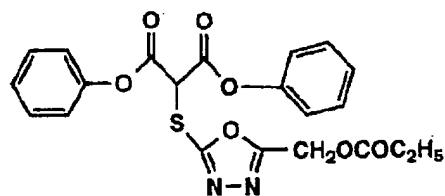
I-29



I-30



I-31



【0025】以下に本発明の化合物の合成例を挙げる。

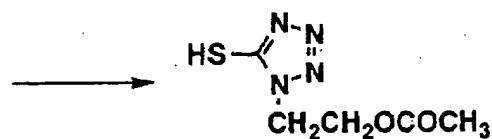
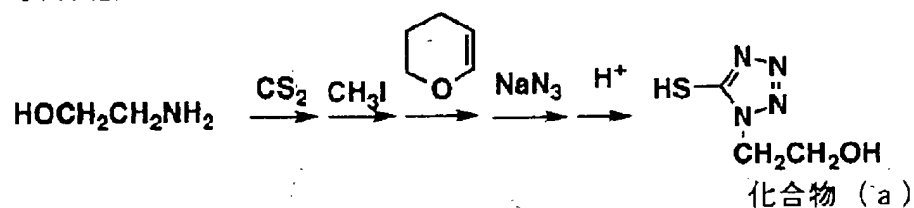
【0026】本発明の化合物の代表的な合成例を以下に示す。

【0027】例示化合物I-1の合成ルートは以下に示

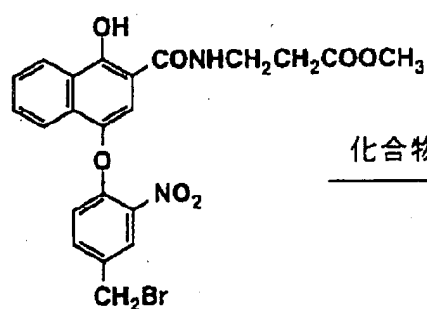
す通りである。

【0028】

【化7】

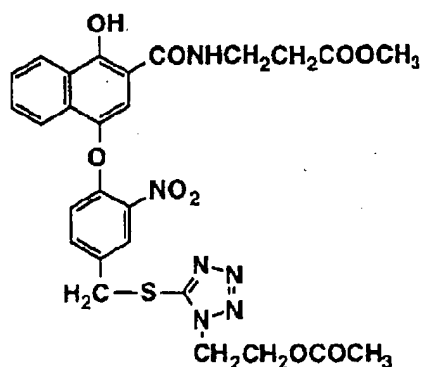


化合物 (b)



化合物 (c)

化合物 (b)



例示化合物 I-1

【0029】特開昭58-164567号記載の方法により2-アミノエタノールより合成した化合物(a)

1. 7gをアセトンに溶解し、トリエチルアミン存在下塩化アセチルを滴下した。1時間熟成した後溶媒を減圧留去し、残渣を酢酸エチル/ヘキサンから再結晶することにより、化合物(b) 2. 0gを得た。

【0030】化合物(c) 5. 0gと化合物(b) 2. 0gをトリエチルアミン存在下、トルエン中加熱還流下3時間反応後放冷し、水を加えて分液し、有機層を減圧濃縮、アセトニトリルから再結晶することにより例示化合物I-1、6. 0gを得た。(元素分析値;理論値; C: 53. 836、H: 4. 518、O: 23. 054、S: 5. 134、実測値; C: 53. 85、H: 4. 51、O: 23. 12、S: 5. 22)

本発明に係る化合物は、ハロゲン化銀写真材料中、任意の層、例えばハロゲン化銀乳剤層及び/又は非感光性親水性コロイド層に含有させることができるが、好ましくはハロゲン化銀乳剤層に使用するのがよい。更に好ましくは、赤感光性ハロゲン化銀乳剤層及び/又は青感光性ハロゲン化銀乳剤層に使用する場合である。

【0031】本発明の化合物をカラー感光材料の親水性コロイド層に含有せしめるためには、例えば公知のジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート、ジノニルフェノール等の如き高沸点溶媒と酢酸ブチル、プロピオン酸等の如き低沸点溶媒との混合液に、本発明の化合物を、それぞれ単独で、或は併用して溶解せしめた後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次いで高速度回転ミキサー又はコロイドミルもしくは超音波分散機を用いて乳化分散させた後、乳剤中に直接添加するか、又は上記乳化分散液をセットした後、細断し水洗した後、これを乳剤に添加してもよい。

【0032】本発明に係る化合物の使用量は、ハロゲン化銀1モル当たり0. 005~1. 0モル%が好ましく、より好ましくは0. 01~5モル%の範囲である。

【0033】本発明に係る化合物は1種で使用しても、又、2種以上を併用してもよい。

【0034】本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤としては、通常ハロゲン化銀乳剤の任意のものをを用いることができる。該乳剤は常法により化学増感することができ、増感色素を用いて所望の波長域に光学的に増感できる。

【0035】ハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

【0036】乳剤層、その他の親水性コロイド層は硬膜

単分散乳剤(乳剤I)

増感色素I

増感色素II

シアン化合物(C-1)

カラーシアンカブラー(CC-1)

することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物(ラテックス)を含有させることができる。

【0037】カラー写真感光材料の乳剤層には化合物が用いられる。更に色補正の効果を有しているカラー化合物、競合化合物及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

【0038】感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び/又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するか、もしくは漂白される染料が含有されてもよい。

【0039】感光材料には、マツト剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、色カブリ防止剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加できる。

【0040】支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

【0041】本発明の感光材料を用いて色素画像を得るには、露光後、通常知られているカラー写真処理を行うことができる。

【0042】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0043】以下の全ての実施例において、ハロゲン化銀写真感光材料中の添加量は特に記載のない限り1m<sup>2</sup>当たりのものを示す。又、ハロゲン化銀とコロイド銀は銀に換算して示した。

【0044】実施例1

トリアセチルセルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から形成して、多層カラー感光材料試料1(比較試料)を作製した。

【0045】第1層: ハレーション防止層(HC)  
黒色コロイド銀を含むゼラチン層。

【0046】第2層: 中間層(IL)

2, 5-ジ-*n*-オクチルハイドロキノンの乳化分散物を含むゼラチン層。

【0047】第3層: 低感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層(RL)

平均粒径0. 30 $\mu$ m, AgI 6モル%を含むAgBrIからなる

1. 8g

6 $\times 10^{-5}$ モル/銀1モル

1 $\times 10^{-5}$ モル/銀1モル

0. 06モル/銀1モル

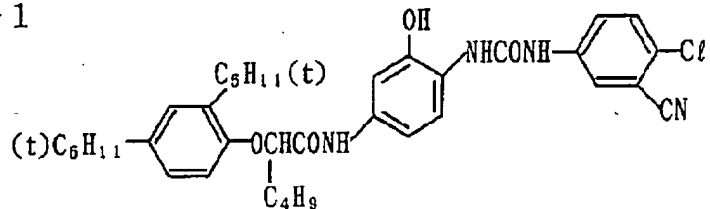
0. 003モル/銀1モル

D I R化合物 (D-1)		0.0035モル/銀1モル
第4層: 高感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層 (RH)		r I からなる
平均粒径0.5 $\mu$ m, Ag I 7.0モル%を含むAg B		
単分散乳剤 (乳剤II)		1.3g
増感色素I		$3 \times 10^{-5}$ モル/銀1モル
増感色素II		$1 \times 10^{-5}$ モル/銀1モル
シアンカプラー (C-1)		0.02モル/銀1モル
カラーDシアンカプラー (CC-1)		0.0015モル/銀1モル
D I R化合物 (D-1)		0.001モル/銀1モル
第5層: 中間層 (IL)		【0048】
第2層と同じ、ゼラチン層。		
第6層: 低感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層 (GL)		
乳剤I		1.5g
増感色素III		$2.5 \times 10^{-5}$ モル/銀1モル
増感色素IV		$1.2 \times 10^{-5}$ モル/銀1モル
マゼンタカプラー (M-1)		0.050モル/銀1モル
カラーDマゼンタカプラー (CM-1)		0.009モル/銀1モル
D I R化合物 (D-1)		0.0010モル/銀1モル
D I R化合物 (D-2)		0.0030モル/銀1モル
第7層: 高感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層 (GH)		
乳剤II		1.4g
増感色素III		$1.5 \times 10^{-5}$ モル/銀1モル
増感色素IV		$1.0 \times 10^{-5}$ モル/銀1モル
マゼンタカプラー (M-1)		0.020モル/銀1モル
カラーDマゼンタカプラー (CM-1)		0.002モル/銀1モル
D I R化合物 (D-2)		0.0010モル/銀1モル
第8層: イエローフィルター層 (YC)		(BL)
黄色コロイド銀と2,5-ジ- $\alpha$ -オクチルハイドロキ ノンの乳化分散物とを含むゼラチン層。		平均粒径0.48 $\mu$ m, Ag I 6モル%を含むAg Br I からなる
【0049】第9層: 低感度青感性ハロゲン化銀乳剤層		
単分散乳剤 (乳剤III)		0.9g
増感色素V		$1.3 \times 10^{-5}$ モル/銀1モル
イエローカプラー (Y-1)		0.29モル/銀1モル
第10層: 高感度青感性ハロゲン化銀乳剤層 (BH)		I からなる
平均粒径0.8 $\mu$ m, Ag I 15モル%を含むAg Br		
単分散乳剤 (乳剤IV)		0.5g
増感色素V		$1 \times 10^{-5}$ モル/銀1モル
イエローカプラー (Y-1)		0.08モル/銀1モル
D I R化合物 (D-1)		0.0015モル/銀1モル
第11層: 第1保護層 (Pro-1)		である。
沃臭化銀 (Ag I 1モル%, 平均粒径0.07 $\mu$ m) 紫外線吸収剤 (UV-1), (UV-2) を含むゼラチ ン層。		【0053】
【0050】第12層: 第2保護層 (Pro-2)		増感色素I: アンヒドロ-5, 5'-ジクロロ-9-エ チル-3, 3'-ジ (3-スルホプロピル) チアカルボ シアニンヒドロキシド
ポリメチルメタクリレート粒子 (直径1.5 $\mu$ m) 及び ホルマリンスカベンジャー (HS-1) を含むゼラチン 層。		増感色素II: アンヒドロ-9-エチル-3, 3'-ジ (スルホプロピル)-4, 5, 4', 5'-ジベンゾチ アカルボシアニンヒドロキシド
【0051】尚、各層には上記組成物の他にゼラチン硬 化剤 (H-1) や界面活性剤を添加した。		増感色素III: アンヒドロ-5, 5'-ジフェニル-9 -エチル-3, 3'-ジ (3-スルホプロピル) オキサ カルボシアニンヒドロキシド
【0052】試料の各層に含まれる化合物は下記の通り		

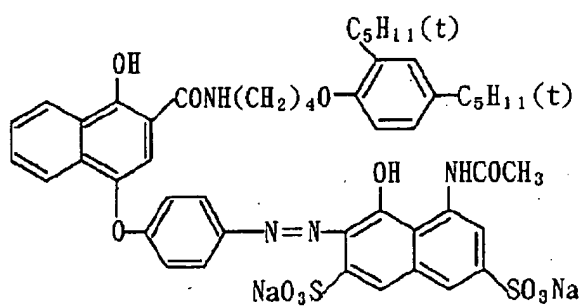
増感色素Ⅳ：アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ  
(3-スルホプロピル)-5,6,5',6'-ジベン  
ゾオキサカルボシアニヒドロキシド  
増感色素Ⅴ：アンヒドロ-3,3'-ジ(3-スルホプロ

ピリル)-4,5-ベンゾ-5'-メトキシチアシアニ  
ンヒドロキシド  
【0054】  
【化8】

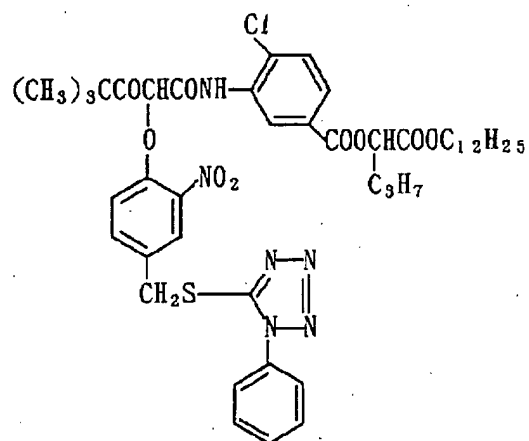
C-1



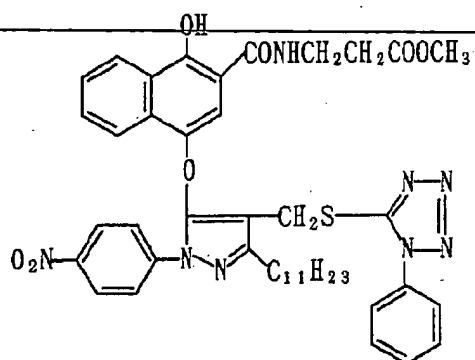
CC-1



D-1



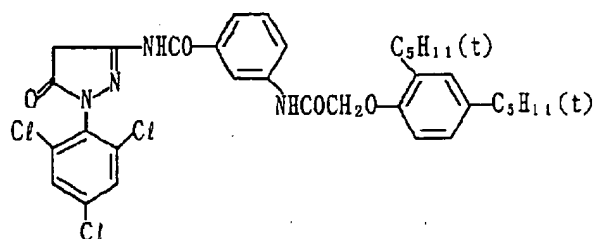
D-2



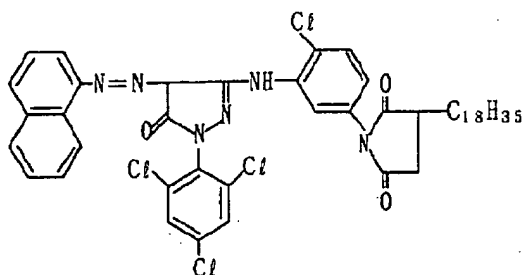
【0055】

【化9】

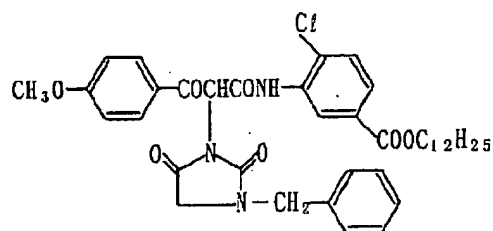
M-1



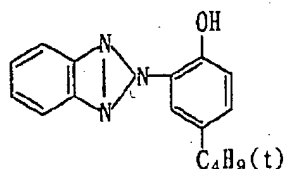
CM-1



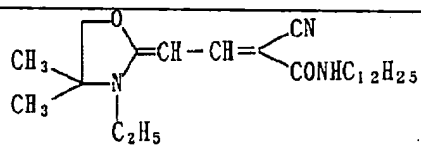
Y-1



UV-1



UV-2



【0056】

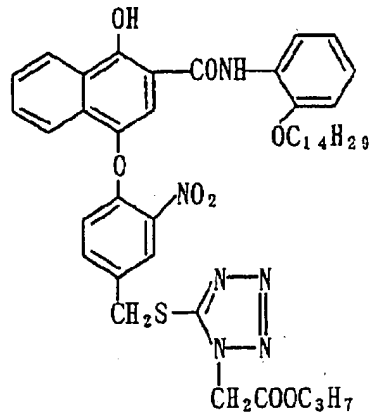
HS-1:ヒダントイン

H-1:2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリ  
アジン・ナトリウム重層試料1の第10層(高感度青感層)の化合物D-1  
を以下に示す化合物で置き換えた試料2~10を作成し  
た。【0057】試料1~10をウェッジを介して白色露光  
または分解露光した後下記の処理を行った。

【0058】

【化10】

D-3



## 【0059】処理工程 (38℃)

発色現像	3分15秒
漂 白	6分30秒
水 洗	3分15秒
定 着	6分30秒
水 洗	3分15秒
安定化	1分30秒
乾 燥	

各処理工程において使用した処理液組成は下記の通りである。

## 【0060】

## 発色現像液

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチル

アニリン・硫酸塩	4.75g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25g
ヒドロキシルアミン・1/2硫酸塩	2.0g
無水炭酸カリウム	37.5g
臭化ナトリウム	1.3g
ニトリロ酢酸・三ナトリウム塩 (一水塩)	2.5g
水酸化カリウム	1.0g

水を加えて1リットルとし、水酸化カリウムを用いてpH=10.0に調整する。

## 【0061】

## 漂白液

エチレンジアミン四酢酸鉄 (III) アンモニウム塩	100.0g
エチレンジアミン四酢酸二アンモニウム塩	10.0g
臭化アンモニウム	150.0g
氷酢酸	10ml
水を加えて1リットルとし、アンモニア水を用いてpH=6.0に調整する。	

## 【0062】

## 定着液

チオ硫酸アンモニウム	175.0g
無水亜硫酸ナトリウム	8.5g
メタ亜硫酸ナトリウム	2.3g
水を加えて1リットルとし、酢酸を用いてpH=6.0に調整する。	

## 【0063】

## 安定液

ホルマリン (37%水溶液)	1.5ml
コニダックス (コニカ株式会社製)	7.5ml
水を加えて1リットルとする。	

【0064】次に各試料について以下のような評価を行った。結果を以下に示す。

## 【0065】

II E : 白色露光と緑色分解露光でのマゼンタ濃度 = 1.0を与える露光量差 ( $\Delta \log E$ )

色濁り : 青色露光した時のかぶり部と最大濃度部でのシアン濃度上昇

処理レベル変動 : 新しい処理液と各試料を300本ランニング処理した平衡処理液での青感層の感度比

試料No.	化合物	II E	色濁り	処理レベル変動
1	D-1	比較	0.33	0
				82

2	D-2	比較	0.48	0.06	83
3	D-3	比較	0.42	0.02	97
4	I-1	本発明	0.62	0	100
5	I-2	本発明	0.63	0	100
6	I-7	本発明	0.57	0	99
7	I-10	本発明	0.59	0	97
8	I-16	本発明	0.58	0	98
9	I-20	本発明	0.53	0	100
10	I-31	本発明	0.52	0	100

以上より本発明の化合物を用いた感材は色濁りを生じることなく、十分なIIEを得られ、処理液に蓄積して処理性を変化させることもないことがわかる。

【0066】

【発明の効果】本発明によるハロゲン化銀カラー写真感光材料は、色濁りがなく、放出された抑制剤の処理液中に蓄積することによる処理レベル変動がなく、IIEの大きい優れた画像を得ることができる。